純熔鉄および鉄-炭素系熔鉄の水素溶解度*

前 川 静 弥** 中 川 義 隆**

Shizuya Maekawa and Yoshitaka Nakagawa: The Solubility of Hydrogen in Liquid Iron and Iron-Carbon Alloys. The solubility of hydrogen in pure liquid iron has been measured as a function of pressure and temperature by the sampling method. Sieverts law is obeyed at all pressure up to one atmosphere. The logarithms of $K (=H/\sqrt{P_H})$ and the standard free energy of solution of hydrogen in pure liquid iron may be expressed as:

$$\log K = -880/T - 2.155$$

$$\Delta F^\circ = 4000 + 9.85 \cdot T$$

The solubility is reduced by carbon and the effect of carbon on the activity coefficient of hydrogen has been determined as follows:

$$\log \int_{\text{H}}^{(\text{C})} = \begin{matrix} 0.067 \cdot \% \text{C} & 1570^\circ \text{C} \\ 0.052 \cdot \% \text{C} & 1620^\circ \text{C} \\ 0.046 \cdot \% \text{C} & 1720^\circ \text{C} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} 0.067 \\ 0.052 \\ 0.046 \end{matrix}} \right\} \text{C} < 5 \%$$

(Received May 22, 1961)

I. 緒 言

鉄鋼中の水素はその品質に悪影響をあたえ、また熔鉄や熔鋼中の水素はその凝固にあたって気泡系欠陥の主要原因となることは周知の通りである。したがって鉄鋼中の水素

を低減すること、あるいはその影響を除去するため、鉄鋼の製造過程において種々の努力が払われている。特に製鋼過程においては、精錬の主要目的の一つとして脱水素が古くより強調され、あるいは特殊成分の添加等を行って水素の影響を軽減することが行われている。

しかし、これらの問題を解決するために、重要な基礎資料となる熔鉄、あるいは熔鋼中の水素の溶解度に関する研

** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所

* 1961年4月本会東京大会に発表；熔鉄の水素の溶解度について(第1報)。

究は少い。このため実際作業は単なる経験的結果によつてなされている場合が多く、未解決な問題を多く含んでいる。著者らは精錬過程の脱酸素、あるいは水素の悪影響除去のための特殊成分の添加などの方法の基礎資料を得る目的で熔融状態における鉄、および各種合金鉄の水素の溶解度を測定した。

II. 実験方法

後に述べる熔融中の水素溶解度に関する従来の研究は殆んどが試料を一定容積の密閉された水素中で溶解し、平衡に達した後水素圧の変化を測定するか、または水素の容積変化を一定圧力の下で測定するいわゆる Sieverts の方法によつて行つている。

しかし、この方法は多くの難点を有し、著者らもこの方法により測定を繰返したが、主として吸収ガス量の測定方法、蒸発金属の装置内壁への凝着の影響などによるものと考えられる原因により再現性があり、かつ信頼し得る値が得られなかった。このため以下に述べる方法を採用した。

1. 要旨

0.04~1.0 気圧の水素の下で純鉄、1.0 気圧の水素の下で Fe-C 系合金を熔融し、水素を熔融合金中に飽和するまで吸収溶解させた。この間、一定時間毎に試料を特殊な真空採取器で採取し、この中の水素を真空熔融法（または真空加熱抽出法）により定量し、これより水素の飽和溶解度を求めた。

2. 実験装置

実験装置はガス洗滌部および吸収反応管よりなつてゐる。実験装置の概要を Fig.1 に示す。

ス中の酸素、窒素、水分その他不純物の除去を目的としている。吸収反応管の細部を Fig.2 に示す。

Fig.2 Reaction chamber used for measurement.

すなわちアルゴン室と反応管とより出来ており、前者は試料採取時、下部導入管よりアルゴンを通しアルゴンガス

Fig.1 Apparatus used in experiments.

吸収用水素のための3系列よりなつていて、それぞれのガ

で満たし、反応管部と大気との直接接触を防ぐために取付けた。後者は高アルミナ質坩堝によつて保護した電融アル

ミナ質熔融用坩堝(内径 30 mm, 高さ 50 mm) を透明石英管(内径 59 mm, 長さ 340 mm)におさめ, この中の試料を高周波電気炉(水銀ギャップ式 10 KVA)で溶解する如くした。分析試料採取管は図に示す如く, アルゴン室を隔てて操作し得る如く細い鉄棒の先に取付けた。

3. 供試料

実験に用いた材料は電解鉄を真空熔解炉で熔解して予備的脱酸を行い小鋼塊とし, これを実験用坩堝に適合する如く成形して用いた。

供試純鉄の化学組成

成分	C	Si	Mn	O	N
%	<0.006	tr	tr	<0.003	<0.002

Fe-C 系合金の加炭剤としては, 酸素分析に使用する純粋な黒鉛坩堝と前記電解鉄とによって, あらかじめ熔製したカーボン鉄を用いた。

4. 温度測定

実験時と全く同じ状態で白金-白金・ロジウム熱電対温度計と光高温計との同時測定を行い, 光高温計の補正值を定め, 実験中は光高温計によって温度を測定した。実験中は所定温度に対し $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に保持した。

5. 分析試料採取器

分析試料は Fig. 3 に示す如き形状の不透明石英管製の真空採取管によって採取した。

すなわち, その尖端は筆者らが先に発表せる方法⁽¹⁾によって加工した後, 内部を排気真空とし (10^{-2} ~ 150 mmHg, 熔湯の性質により適当に使いわけた, また, 内圧の高いものはアルゴンを封入し調節した), 上部 (A-A') を熔封したものをを用いた。また熔封する前に採取管の内部を真空ポンプで排気しつつ, 外部より 900°C 以上に加熱し, 内部の湿気などを充分取除いた。本採取器による採取重量は大体 3

Fig. 3 Suction tube. ~5 g を目標とした。

6. 分析試料採取要領

熔鉄をよく攪拌した後, アルゴン室をアルゴンで置換し (400 cc/min の割合で流通), アルゴン室の下部のバルブを開き, 予めアルゴン室に位置していた採取管を反応管の方へ押し込み, その尖端を熔鉄中に約 10 mm 没入する。尖端は熔鉄点が低下しているので容易に熔融し管内に熔鉄が吸引される。試料が吸引されたならば素早く採取管を元の

位置に戻してバルブを閉じ, アルゴン室上部のナットを外し, 採取管を外部に引出し, その尖端を水銀中に冷却する。なお, 熔鉄吸引より水銀冷却まで 5~6 秒で完了する。

7. 分析方法

上述の如く, 試料を吸引した採取管の上部に放出したガスをまず分析し, 次で下部の固体試料を分析した。

分析方法は放出ガスはマイクロオルザット方式で, 固体試料は真空熔融法 (単に真空加熱抽出法でも完全に抽出されるものは同法によつた)-マイクロオルザット方式でそれぞれ行つた。共存元素の分析は同時に吸引採取した試料を学振法により行つた。

8. 実験操作

坩堝中に熔解材料をおさめ, 反応管内を排気後, アルゴンを満たす。アルゴンを 100 cc/min の割合で管内に流しながら高周波電気炉を作動し材料を熔解する。次で管内を水素で置換する。管内に 150 cc/min の割合で水素を通しながら 1700°C , 40 分間保持して脱酸を行う。

その後, 一旦管内を真空とし (20 分間保持) 脱ガスする。次で所定温度に保持し, 所定圧の水素 (アルゴンで調整) を 200 cc/min の割合で通し水素吸収を行わせる。試料採取は水素吸収開始 30 分後より, 120 分の間, 10 分間隔で行つたが概ね 40 分以内で飽和量に達している。

9. その他

実験中坩堝材 (98.8% Al_2O_3 , $<0.48\%$ SiO_2 , $<0.45\%$ Fe_2O_3) より熔鉄中へアルミニウム, 珪素あるいはそれらの

Fig. 4 Effect of pressure on the solubility of hydrogen in pure iron.

酸化物が混入する恐れがあつたので, 実験温度の高い場合や炭素, マンガンなどの高い場合について, 実験前後のこれらの状態を綿密に調査したが, 殆んど混入が認められなかつた。

III. 実験結果

1. 純熔鉄の水素溶解度

純熔鉄の水素溶解度と, 水素分圧および温度との関係を Fig. 4 に示す。

(1) 前川, 中川: 鉄と鋼, 44 (1958), 754.

すなわち各温度において水素飽和溶解量は水素分圧の平方根に比例し、明らかに Sieverts の法則にしたがっている。熔鉄中への水素の溶解は、

$$1/2 \text{H}_2 = \text{H} \quad (1)$$

$$K = \% \text{H} \cdot f_{\text{H}} / P_{\text{H}_2}^{1/2}$$

ここで K は (1) 式の平衡恒数

H は熔鉄中の水素量 (%)

f_{H} は水素自体が水素の活量におよぼす活量係数

P_{H} は水素分圧 (気圧)

しかし、この場合 Sieverts の法則にしたがうから $f_{\text{H}} = 1$ である

次に、Fig. 4 の結果より $\log K$ と温度との関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Effect of temperature on the logarithms of $K (= \text{H} / \sqrt{P_{\text{H}}})$.

$$\left. \begin{aligned} \text{これより } \log K &= -880/T - 2.155 \\ \Delta F^\circ &= 4000 + 9.85 \cdot T \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(ただし、 T は絶対温度)

なる関係式が得られる。

主な既往研究結果と本結果とを比較すると Table 1 の如くである。

Table 1 Solubility of hydrogen in pure iron.

Authors	$\text{H}, \% \times 10^4$	Temp. °C	Authors	$\text{H}, \% \times 10^4$	Temp. °C	Authors	$\text{H}, \% \times 10^4$	Temp. °C
Sieverts ⁽²⁾ et al	23.7	1600	Yajima ⁽³⁾	24.3	1600	Liang ⁽⁴⁾ et al	27.9	1600
Karnaukhov ⁽⁵⁾ et al	21.2		Yavoiskii ⁽⁶⁾	23.4	1550	Saito ⁽⁷⁾ et al	22.5	1550
Matoba, Gunji ⁽⁸⁾	27.2	1600	This research	23.3	1570	This research	24.0	1620
This Research	24.7	1670	This research	25.4	1720			

さらに、溶解度と温度との関係を上と同様に既往研究と比較すると Fig. 6 に示す如くである。

すなわち、本研究結果は既往研究結果に比較して、低温では大体一致した値を示しているが、温度上昇にともなう水素溶解度増大の割合は可成り小さく、高温では低値を示

している。これは既往研究がいわゆる Sieverts の方法によっているため、高温において金属の蒸着などの影響を受

Fig. 6 Solubility of hydrogen in pure liquid iron at 760 mm gas pressure.

Fig. 7 Solubility of hydrogen in Fe-C alloys at 760 mm gas pressure.

け一般に高値を示しているものと推定される。

(2) Fe-C 系熔鉄の水素溶解度

Fe-C 系熔鉄の水素溶解度と炭素含有量との関係を

Fig. 7 に示す。

すなわち、炭素の含有量が增大すると水素の溶解度は減少し、その影響の程度は可成り大きい。また、水素の溶解速度は概ね 30 分程度で飽和量に達している。

Fe-C 系については最近の連において二三の測定値が得られているようである。Kurochkin ら⁽⁹⁾ の値と本研究結

(2) A. Sievert, G. Zöpf & H. Moritz : Z. Phys. Chem., **183** (1938), 19.

(3) 矢嶋：鉄と鋼，**30** (1945), 221.

(4) H. Liang, M. B. Bever & C. F. Flose : Trans. AIME, **167** (1946), 395.

(5) M. M. Karnaukhov & A. N. Morozov : Izvest. Akad. Nauk, SSSR. Otdel. Tekhn. Nauk, December (1948), 1845.

(6) V. I. Yavoiskii : *Gases in Steel-Melting Furnace Baths*, Metallurgizdat, (1952)

(7) 斎藤，川合，栗野：東北大選研報，(1949)，33.

(8) 的場，郡司：学振 19 委 6221 (1961).

(9) K. T. Kurochkin, P. E. Nizhelskii & P. V. Umrikhm : Izvestiya Akademii Nauk S.S.S.R. Otd. Tekhn. Nauk, February (1957), 19.

(10) A. N. Morozov : "Hydrogen and Nitrogen in Steel", Metallurgizdat, (1950).

(11) K. T. Kurochkin, V. I. Yavoiskii & V. P. Gelld : "Steel Production", Symposium of Urals Polytechnic Institute. (1952).

(12) V. I. Lakomskii & V. I. Yavoiskii : "Solubility of Hydrogen in Liquid Cupola Iron", Liteinoe proizvodstvo, (1954), No. 5.

果との比較を Fig.8 に示す。

すなわち、本研究結果は Kurochkin らの結果とよく似

Fig.8 Solubility of hydrogen in liquid Fe-C alloys at 760 mm gas pressure.

た傾向を示している。しかし炭素量の高いものについての実験を行わなかったため、彼等が示している炭素量4.3%以上で水素溶解度が炭素量に比例して急激に増加する点については確認出来ない。

IV. 実験結果の考察

第3成分Mの共存する Fe-H-M 系熔融鉄中において、水素の活量におよぼすM成分の影響を考慮に入れた活量係数を $f_H^{(M)}$ とすると、

$$\log f_H^{(M)} = \log C_H^0 - \log C_H^M$$

(ただし、 C_H^0 および C_H^M はそれぞれ純溶鉄および Fe-M 系溶鉄の水素飽和溶解度)

なる関係のあることは周知の通りである。

前述の実験結果より上式によつて $f_H^{(C)}$ を求め、それぞれの対数と炭素量との関係を求めると Fig.9 の如くである。

すなわち、 $\log f_H^{(C)}$ と炭素量とは直線関係を示している。よつてこれらの関係より

$$\left. \begin{aligned} \log f_H^{(C)} &= 0.067 \cdot \% C & 1570^\circ C \\ &= 0.052 \cdot \% C & 1620^\circ C \\ \log f_H^{(C)} &= 0.046 \cdot \% C & 1720^\circ C \end{aligned} \right\} C < 5\%$$

Fig.9 Effect of carbon on the logarithms of activity coefficient of hydrogen.

これらに対し、Kurochkin の結果より相互作用助係数 $e_H^{(C)}$ の概略値を図上より求めると 1550°C 3% 附近までは $e_H^{(C)} \approx 0.05 \sim 0.07$ であり、三本木、大谷⁽³⁾は元素の周期性よりの推定値として $e_H^{(C)}$ を 0.087 を示しているが、いずれも本研究結果と可成りよく一致している。

V. 結 言

純鉄および Fe-C 系合金の熔融状態における水素溶解度を求めたが、これを要約すると

(1) 純溶鉄の水素溶解度は Sieverts の法則に従い

$$1/2 H_2 = H$$

$$\log K = (\% H / \sqrt{P_{H_2}}) = -880/T - 2.155$$

$$\Delta F^\circ \approx 4000 + 9.85 \cdot T$$

なる関係が得られた。

(2) 炭素が共存すると溶鉄の水素溶解度は減少する。

(3) 本実験の温度範囲では、溶鉄中の水素の活量におよぼす炭素の影響に関しては次の如き関係が得られた。

$$\left. \begin{aligned} \log f_H^{(C)} &= 0.067 \cdot \% C & 1570^\circ C \\ &= 0.052 \cdot \% C & 1620^\circ C \\ &= 0.046 \cdot \% C & 1720^\circ C \end{aligned} \right\} C < 5\%$$